

酿酒酵母对放射性核素铯的生物吸附

陈 灿, 王建龙*

(清华大学 核能与新能源技术研究院 环境技术研究室, 北京 100084)

摘要: 实验研究金属 Cs^+ 在酿酒酵母上的生物吸附特性, 包括生物吸附动力学、吸附平衡、吸附等温线以及菌体吸附 Cs^+ 前后红外光谱的变化。实验结果表明, Cs^+ 在酿酒酵母上的生物吸附可分为两个阶段, 第一阶段为物理吸附, 在 20 min 内达到平衡。 Cs^+ 在酵母上的吸附过程可很好地用准二级动力学方程来描述 ($R^2=0.989$), 平衡吸附量 q_e 为 7.18 mg/g, 动力学参数 k_2 为 3.56×10^{-3} g/(mg·min)。 Cs^+ 在酿酒酵母上的生物吸附可用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述, 最大吸附量 q_{\max} 为 10.13 mg/g。酿酒酵母吸附 Cs^+ 后, 红外光谱峰形基本保持不变。可见, 吸附过程未破坏吸附剂的结构, 但某些吸收峰发生了漂移。

关键词: Cs^+ ; 酿酒酵母; 核素; 生物吸附; 动力学

中图分类号: X703

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2008)04-0308-06

Biosorption of Cesium by *Saccharomyces cerevisia*

CHEN Can, WANG Jian-long*

(Laboratory of Environmental Engineering, Institute of Nuclear and New Energy Technology,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The characteristics of Cs^+ biosorption by *Saccharomyces cerevisia* was investigated, including the biosorption kinetics, biosorption equilibrium, isotherm as well as the IR spectrum of biomass pre- and post-biosorption. The experimental results show that the process of Cs^+ biosorption onto the biomass of *Saccharomyces cerevisia* can be divided into two stages, the first stage is physical sorption and the sorption equilibrium is very quickly reached (within 20 min). The biosorption kinetics can be described by the pseudo second-order equation quite well ($R^2=0.989$), the kinetic parameters k_2 and q_e are 3.56×10^{-3} g/(mg·min) and 7.18 mg/g, respectively. The equilibrium isotherm data can be fitted with Langmuir and Freundlich models, with the maximum biosorptive capacity of 10.13 mg/g. Both the IR spectra of the biomass pre- and post-biosorption almost are same, and it indicates that the biosorption of Cs^+ does not change the structure of the biomass, however, some adsorptive peaks shift.

收稿日期: 2006-11-07; 修回日期: 2007-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50278045); 清华大学基础研究资助项目(JC2002054)

作者简介: 陈 灿(1973—), 女, 重庆人, 博士研究生, 环境工程专业

* 通讯作者: 王建龙, 清华大学能科楼(100084), 010-62784843, wangjl@tsinghua.edu.cn

Key words: Cs⁺; *Saccharomyces cerevisia*; nuclide; biosorption; kinetics

近年来,随着生物技术的发展,利用微生物去除工业废水中的重金属和放射性核素正日益引起人们的关注^[1]。自然界中微生物是一种十分宝贵、开发潜力极大的自然资源。微生物在地球生态系统的物质循环过程中起着十分重要的作用,它们可分解或转化自然界中存在的绝大部分污染物。由于金属不能被微生物降解,并且有些金属对微生物有毒性,因此,利用微生物技术治理有毒金属和放射性核素产生的污染长期以来未受到重视。随着生物技术和微生物与金属之间相互作用机理的深入研究,人们逐渐认识到利用微生物治理重金属产生的环境污染是一种极有应用前景的方法。

早在1954年,Eden等^[2]就研究过利用生物处理工艺从水中去除铯;Steel等^[3]研究了废水处理氧化塘工艺对铯的去除效果;Morton等^[4-5]研究了不同的水处理工艺对放射性核素的去除情况,认为砂滤是最有效的工艺。进一步研究表明,滤料上形成的微生物粘液层对铯的去除起很大作用,约50%的去除归因于粘液层微生物对铯的吸收。

现在,人们对微生物体内Cs⁺的吸收和转移机制已十分明了,大多数实验是利用微生物纯培养,在非常精确的实验条件下进行。研究表明,生物材料对Cs⁺的亲合力远大于非生物材料,利用微生物技术去除铯潜力巨大^[6-10]。

Rome等^[11]研究利用真菌去除Cs⁺。研究结果表明,在葡萄糖存在时,利用固定在海藻酸钙颗粒内的*S. cerevisiae*以及*R. arrius*和*P. chrysogenum*形成的菌丝体小球去除铯,吸附过程占优势。

利用化学方法,例如沸石吸附,去除Cs⁺的主要缺点是其它一价阳离子与Cs⁺竞争吸附位点,这也是限制微生物去除Cs⁺效率的一个重要因素^[12-14]。Plato等^[15]研究了K⁺对利用活Chlorella从低放废物中去除¹³⁷Cs时的影响。Avery等^[16]的研究表明,蓝细菌*Synechocystis* PCC 6803吸收Cs⁺时,等浓度K⁺的存在对Cs⁺的吸收无影响,当K⁺浓度高达Cs⁺浓度的10倍时,才能对Cs⁺的吸收产生约50%的抑制。Bakken等^[17]的初步研究表明,真菌对

Cs⁺的吸收能力大于K⁺。

酿酒酵母是一类重要的工业微生物,广泛应用于食品和饮料工业。利用废弃的酿酒酵母吸附放射性核素铯,可达到以废治废的目的^[18-21]。本工作利用工业废弃的酿酒酵母*Saccharomyces cerevisiae*作为吸附剂,探讨其吸附铯离子的特性。

1 材料与方法

1.1 吸附剂

废弃的酿酒酵母由燕京啤酒厂提供。

1.2 吸附试验方法

用去离子水将分析纯固体硝酸铯配制成Cs⁺浓度为10 mmol/L的储备液,使用前稀释。取0.1 g酵母粉置于100 mL三角瓶。量取50 mL水溶液于锥形瓶中,迅速置于恒温摇床上振荡(30 °C,150 r/min)。振荡一定时间后,取下离心分离(12 000 r/min,5 min),收集上清液进行分析。为避免缓冲溶液中的成分可能干扰酵母对金属离子的吸附,溶液pH值不用缓冲溶液调节。各金属离子溶液的初始pH值用优级纯稀硝酸调为4.0左右,以避免或减少金属离子的沉淀。

在吸附等温线试验中,铯离子初始浓度选定为0.16、0.32、0.6、1.0、1.6、2.0、3.0、4.0、6.0、8.0 mmol/L。初步实验表明,3 h即可达到吸附平衡。

1.3 吸附容量的确定

利用Langmuir方程的线性表达式 $1/q_e = 1/q_{\max} + 1/(q_{\max}b\rho_e)$ 拟合吸附等温线实验数据,将得到的参数 q_{\max} 作为金属离子吸附容量。其中, q_e 为平衡吸附容量(mg/g); ρ_e 为平衡浓度(mg/L); q_{\max} 为理论饱和吸附容量(mg/g); b 为Langmuir常数,与吸附能量有关。

1.4 分析方法

铯离子的浓度用ICP-AES(全谱直读等离子体发射光谱仪,仪器型号:美国热电IRIS Intrepid II XSP)测定。酵母细胞吸附铯离子前后的红外光谱图用FTIR Spectrum 2000测定,样品的制备方法为取5 mg待测样品与150 mg光谱纯KBr混匀压片。

2 结果与讨论

2.1 Cs⁺ 吸附量随时间的变化

酿酒酵母吸附 Cs⁺ 的过程中吸附量随时间的变化示于图 1。由图 1 可看出, Cs⁺ 在酵母细胞上的第一阶段吸附非常迅速, 20 min 左右已将近平衡(相对 24 h 的去除率为 91.4%)。类似的实验现象在许多文献中出现。随后, 随着时间的增加出现一定的波动, 直到最后达到平衡。Cs⁺ 的绝对去除率为 10.3%, 吸附量为 7.29 mg/g。

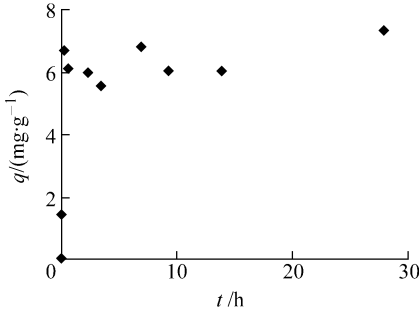


图 1 Cs⁺ 吸附量随时间的变化

Fig. 1 Variation of adsorption capacity with time

2.2 Cs⁺ 吸附动力学

为研究吸附时间与 Cs⁺ 浓度之间的关系, 很多学者利用 1 级和 2 级动力学方程对试验数据进行模拟, 得到离子浓度与时间的关系式。以往报道表明, 很多 2 价重金属离子均可用准 2 级动力学方程表达。

准 2 级动力学方程线性表达式^[22-24]为:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

其中: q_t 、 q_e 分别为 t 时刻及平衡吸附量, mg/g; k_2 为准 2 级速率常数, g/(mg·min)。

利用 t/q_t 与 t 作图, 可得准 2 级动力学方程。

本试验利用上述方程对试验数据进行了模拟, 结果示于图 2。由图 2 可看出, 本试验结果可很好的用准 2 级动力学方程进行模拟, 相关系数 $R^2 = 0.989$ 。由所得方程可得出实验条件下的平衡吸附量 q_e 为 7.18 mg/g, k_2 为 3.56×10^{-3} g/(mg·min)。

2.3 Cs⁺ 的吸附平衡

为得到 Cs⁺ 在酵母上吸附平衡时的最大平衡吸附量, 研究了溶液中 Cs⁺ 平衡浓度与吸附量之间的关系(图 3)。从图 3 可看出, 吸附量

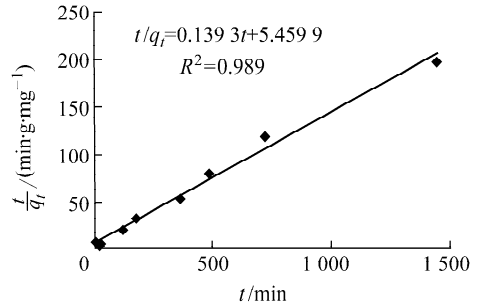


图 2 准 2 级动力学方程模拟结果

Fig. 2 Simulated results using pseudo second-order kinetic equation

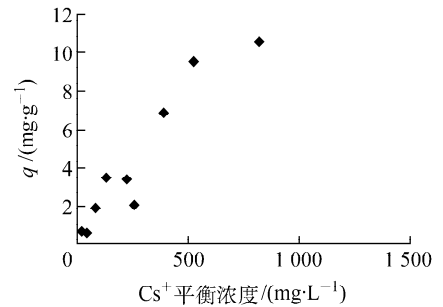


图 3 溶液中 Cs⁺ 平衡浓度与吸附量之间的关系

Fig. 3 Relationship between equilibrium concentration and adsorption capacity

随着溶液中 Cs⁺ 浓度的增加而增加。这可解释为当酵母浓度不变时, Cs⁺ 浓度越高, 越有利于其在酵母表面的吸附。Cs⁺ 的绝对去除率随着溶液中 Cs⁺ 浓度的升高而降低, 但趋势不甚明显。溶液中 Cs⁺ 浓度较低(20.9 mg/L)时的去除率(6.3%)略高于浓度较高(822.5 mg/L)时的去除率(2.5%)。可见, 酵母对 Cs⁺ 的去除率普遍较低。

2.4 Cs⁺ 吸附平衡等温式模拟

Freundlich 和 Langmuir 方程是两个典型的吸附等温线模拟方程。将本试验所得数据用这两个方程进行模拟, 以期得出吸附等温线经验方程, 从而可求得各个溶液浓度下的吸附量值。模拟结果示于图 4。

由图 4 可看出, 试验结果可用 Langmuir 方程和 Freundlich 方程表示。两个方程所用参数列于表 1。由表 1 可看出, 在本实验条件下, 最大吸附量为 10.13 mg/g。

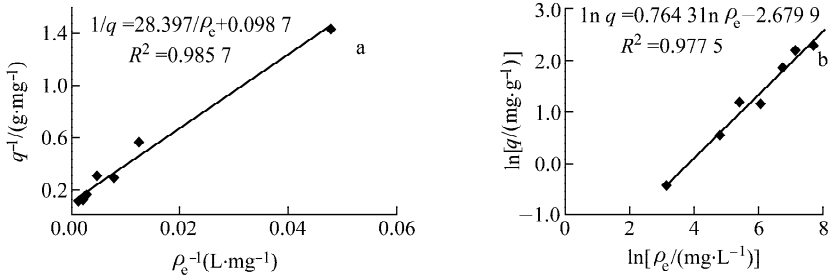


图 4 Langmuir(a)和 Freundlich(b)方程模拟结果

Fig. 4 Simulated results from Langmuir (a) and Freundlich (b) equations

表 1 Langmuir 和 Freundlich 方程各参数

Table 1 Parameters of Langmuir and Freundlich equations

方程	$q_{max}/(mg \cdot g^{-1})$	$b/(L \cdot mg^{-1})$	R^2
Langmuir 方程	10.13	0.003 5	0.986
方程	K_F	n	R^2
Freundlich 方程	1.308	0.069	0.978

Langmuir 方程可利用无量纲常量分离因子 R_L 来预估吸附剂与吸附质之间的结合力。分离因子的定义^[24]如下:

$$R_L = \frac{1}{1 + b\rho_0}$$

其中: ρ_0 为酵母的初始浓度, mg/L。

其评判准则参见文献^[24], Cs^+ 在酵母上吸附的 R_L 值示于图 5。图 5 表明, Cs^+ 在酵母上的吸附很有利, 且初始浓度越高, 吸附越有利。因 R_L 的值相对比较接近于 1, 因此, Cs^+ 在酵母上的吸附力较弱, 这一点可从其吸附量较小得到验证。

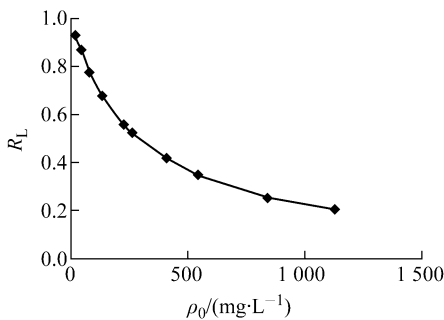


图 5 分离因子与初始浓度关系曲线

Fig. 5 Relationship of separation factor and initial concentration

2.5 啤酒酵母吸附 Cs^+ 前后的红外谱图

图 6 所示为酿酒酵母吸附铯离子前后的红外光谱。

图 6 表明, 由于酵母菌所含组分复杂, 在整个吸收波数范围内均有明显的吸收。如图 6 所示, 在 $3\ 313\ cm^{-1}$ 处可明显看到 $-NH_2$ 不对称伸缩振动, 而 $3\ 500 \sim 3\ 200\ cm^{-1}$ 范围内出现较宽的吸收带, 此宽峰来自缔合氢键的伸缩振动。 $2\ 928\ cm^{-1}$ 为 $-CH_2$ 的不对称伸缩振动。典型的酰胺 I 带出现在 $1\ 652\ cm^{-1}$ 处, 是 $C=O$ 的伸缩振动; 酰胺 II 带吸收出现在 $1\ 537\ cm^{-1}$ 处, 是 $N-H$ 变角振动与 $C-N$ 伸缩振动的混频造成的。酰胺 I 带和酰胺 II 带是蛋白质的特征谱带, 说明蛋白质是酵母菌细胞的重要成分之一。 $1\ 394\ cm^{-1}$ 可能是羧酸盐中 $-C(=O)O^-$ 的对称与反对称伸缩振动。在 $1\ 430 \sim 830\ cm^{-1}$ 之间的指纹区的吸收峰难以得到明确的确定, 因此, 仅分析了主要的吸收峰。由图 6b 可看出, 酵母菌吸附铯离子后, 红外光谱峰形基本保持不变, 可见, 吸附过程未破坏吸附剂的结构。酵母菌吸附 Cs^+ 后, 吸收峰发生了一些漂移: 缔合的 $-OH$ 向高波数偏移 34, 且峰形变钝; 酰胺 II 带吸收峰向低波数偏移 6, 酰胺 I 带基本没有变化。这可能是由于吸附剂中有羧基和氨基的存在, 使得细胞壁带有负电荷, 吸附铯离子前后的红外谱图变化故不明显。

3 结论

通过研究 Cs^+ 在酿酒酵母上的生物吸附特性, 包括生物吸附动力学、吸附平衡、吸附等温线以及菌体吸附 Cs^+ 前后红外光谱的变化, 可以得出以下结论。

1) Cs^+ 在酵母上的吸附可在 20 min 内很

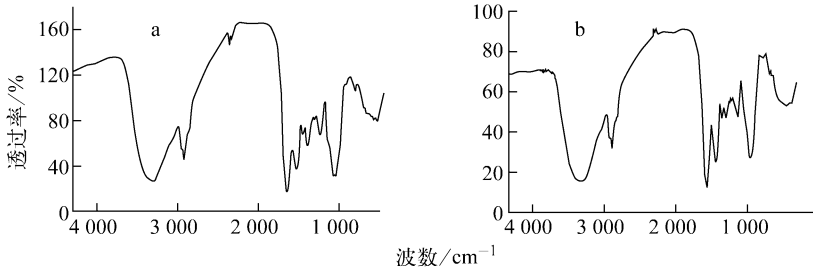


图6 酵母细胞吸附 Cs^+ 前(a)和后(b)的红外谱图

Fig. 6 IR spectra of *Saccharomyces cerevisia* before (a) and after (b) biosorption of Cs^+

快达到平衡, Cs^+ 在酵母上的吸附很好地符合准二级动力学($R^2=0.989$), 其中, k_2 为 $3.56 \times 10^{-3} \text{ g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$, q_e 为 $7.18 \text{ mg}/\text{g}$ 。

2) 吸附平衡实验结果表明, Cs^+ 在酵母上的吸附可用 Langmuir 和 Freundlich 方程来描述, 最大吸附量 q_{max} 为 $10.13 \text{ mg}/\text{g}$ 。

3) 酿酒酵母吸附 Cs^+ 后, 红外光谱峰形基本保持不变, 吸附过程未破坏吸附剂的结构, 但有些吸收峰发生了漂移。

参考文献:

- [1] 王建龙. 微生物与铯的相互作用及其在放射性核素污染环境修复中的应用潜力[J]. 核技术, 2003, 26(12): 949-955.
WANG Jianlong. Interactions of microorganism with cesium and potential application for bioremediation of radionuclide contamination[J]. Nuclear Techniques, 2003, 26(12): 949-955 (in Chinese).
- [2] EDEN G E, ELKINS G H J, TRUESDALE G A. Removal of radioactive substances from water by biological treatment processes[J]. Atomic, 1954, 5: 133-142.
- [3] STEEL E M, GLOYNA E F. Concentration of radioactivity in oxidation ponds[J]. Sewage Ind Wastes, 1955, 27: 941-956.
- [4] MORTON R J, STRAUB C P. Removal of radionuclides from water by water treatment processes[J]. J Am Water Works Assoc, 1956, 48: 545-558.
- [5] WILLIAMS L G. Concentration of $^{85}\text{strontium}$ and $^{137}\text{cesium}$ from water solutions by cladophora and pichophora[J]. J Phycol, 1970, 6: 314-316.
- [6] AVERY S V. Microbial interactions with caesium implications for biotechnology[J]. J Chem Tech Biotechnol, 1995, 62: 3-16.
- [7] PERKINS J, GADD G M. Caesium toxicity, accumulation and intracellular localization in yeasts[J]. Mycol Res, 1993, 97: 717-724
- [8] IVSHINA B T, PESHKUR A, KOROBV V P. Efficient uptake of cesium ions by rhodococcus cells[J]. Microbiology, 2002, 71(3): 357-361.
- [9] RADA R L, GHAFOURIANA H, ASEFA Y, et al. Biosorption of cesium by native and chemically modified biomass of marine algae: introduce the new biosorbents for biotechnology applications[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, 116: 125-134.
- [10] WENDLING L A, HARSH J B, WARD T E, et al. Cesium desorption from illite as affected by exudates from rhizosphere bacteria[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 4 505-4 512.
- [11] ROME L, GODD G M. Use of pelleted and immobilized yeast and fungal biomamss for heavy metal and radionuclides recovery[J]. J Ind Microbiol, 1991, 7: 97-104.
- [12] CORNELL R M. Adsorption of cesium on minerals: A review[J]. J Radioanal Nucl Chem, 1993, 171: 483-500.
- [13] DUMAT C, QUIQUAMPOIX H, STAUNTON S. Adsorption of cesium by synthetic clay-organic matter complexes: effect of the nature of organic polymers[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34: 2 985-2 989.
- [14] TRANTERA T J, HERBSTA R S, TODDA T A, et al. Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile AMP-PAN/as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions[J]. Advances in Environmental Research, 2002, 6: 107-121.
- [15] PLATO P, DENOVAN J T. The influence of

- potassium on the removal of ^{137}Cs by live chlorella from low level radioactive wastes[J]. *Radiat Bot*, 1974, 14: 37-41.
- [16] AVERY S V. Caesium accumulation and interactions with other monovalent cations in the cyanobacterium *Synechocystis* PCC 6803[J]. *J Gen Microbiol*, 1991, 137: 405-413.
- [17] BAKKEN L R, OLSEN R A. Accumulation of radio-caesium in fungi[J]. *Can J Micobial*, 1990, 36:704-710.
- [18] WANG J L, CHEN C. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisia*: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2006, 24: 427-451.
- [19] 陈灿,王建龙. 酿酒酵母吸附重金属离子的研究进展[J]. *中国生物工程杂志*, 2006, 26(1): 69-76.
- CHEN Can, WANG Jianlong. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae* [J]. *China Biotechnology*, 2006, 26(1): 69-76 (in Chinese).
- [20] WANG J L. Biosorption of copper(II) by chemically modified biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. *Process Biochem*, 2002, 37:847-850.
- [21] 王建龙,陈灿. 放射性核素的微生物还原研究进展[J]. *核技术*, 2006, 29(4): 286-290.
- WANG Jianlong, CHEN Can. Advances in microbial reduction of radionuclides[J]. *Nuclear Techniques*, 2006, 29(4): 286-290(in Chinese).
- [22] HO Y S, MCKAY G. Pseudo second-order model for sorption processes[J]. *Process Biochem*, 1999, 34: 451-465.
- [23] SOLISIO C, LODI A, TORRE P, et al. Copper removal by dry and re-hydrated biomass of *spirulina platensis*[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 1 756-1 760.
- [24] abu-Al-RUB F A, el-NAAS M H, BENYAHIA F, et al. Biosorption of nickel on blank alginate beads, free and immobilized algal cells[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39: 1 767-1 773.